



TITLE:

液体金属模型の3体分布関数
 $g^3(r_{<12>}, r_{<23>}, r_{<31>})$ のシミュレーション(「配位相転移の研究」, 基研長期研究計画)

AUTHOR(S):

田中, 実

CITATION:

田中, 実. 液体金属模型の3体分布関数 $g^3(r_{<12>}, r_{<23>}, r_{<31>})$ のシミュレーション(「配位相転移の研究」, 基研長期研究計画). 物性研究 1974, 23(3): B17-B20

ISSUE DATE:

1974-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88883>

RIGHT:

液体金属模型の3体分布関数 $g^{(3)}(r_{12}, r_{23}, r_{31})$ のシミュレーション
反対に出てしまう。また、われわれの理論での S_c の値は一定値 0.43 となり、(5) のよ
うな物質による変化が出ない。

われわれの理論で問題となることとして、

- (a) 剛体棒というモデルの妥当性、
- (b) cluster 展開の最低次という近似の制約が挙げられよう。

Marčelja は、分子をベンゼン環からなる中心の剛体部分と、両端についた炭化水素
鎖の部分とに区別し、flexible な鎖部分の秩序状態も同時に考慮するモデルで、上の
(1)から(4)までを説明している。³⁾ (しかし、彼は分子間の斥力は無視している。)

われわれのモデルでも、cluster 展開の高次まで計算を進めれば、 S_c の値が物によ
って違ふことが当然出て来る。⁴⁾ それに伴って(4),(5)にも説明を与えるかもしれない。
とにかく、nematic 相分子論は、分子と分子間力に対する、よりリアルなモデルの提
案と、より近似を進めた統計力学的取扱いが要求される段階に来ているといえよう。

参 考 文 献

- 1) W. H. de Jeu, J. van der Veen and W. J. A. Goossens : Solid State Commun.
12 (1973) 405.
- 2) H. Kimura : J. Phys. Soc. Japan 36 (1974) 1280, 木村：物性研究 19 (1973) H 4.
- 3) S. Marčelja : J. Chem. Phys. 60 (1974) 3599.
- 4) H. Kimura : J. Phys. Soc. Japan 37 (1974) No. 5.

液体金属模型の3体分布関数 $g^{(3)}(r_{12}, r_{23}, r_{31})$ のシミュレーション

東北大・工 田 中 実

1. まえがき

古典液体の熱力学的性質のいくつかは、対相互作用を仮定する範囲では、2体分布関
数 $g(r_{12})$ と対相互作用とで表わされる。ただし $g(r_{12})$ の統計力学的計算手法は、本
来は閉じておらず、3体分布関数 $g^{(3)}(r_{12}, r_{23}, r_{31})$ 、さらに順次高次の分布関数の知識

田中 実

が必要となることは、周知であろう。従来は、explicit に (Born-Green) または implicit に (HNC, PY) この hierarchy を切断して、 $g(r_{12})$ の閉じた計算式を得ることが考慮されて来た。

それ等においては、液体の構造としての 3 体分布関数は、結果的には正反対の立場、すなわち $g(r_{12})$ の知識で近似的に表現される量と見做すか、消極的不可知論で避けてしまう量であった。(切断の第 2 近似論で、closure approximation: Yvon, Meeron, Abe ……、と呼ばれる手法は、前者の立場での手法である。)

しかし、凝縮系の構造の hierarchy としては、3 体相関はもともと独立な知見であり、特に融点直上での $g^{(3)}(r_{12}, r_{23}, r_{31})$ (さらに $g^{(4)}, g^{(5)}$ も) の特徴は、液体の short-range order の知見として重要なものであり、上記の如き態度ではすまされないことは明らかであろう。

本報告は、シミュレーションにより直接 $g^{(3)}(r_{12}, r_{23}, r_{31})$ を計算し、その基本的特徴を明らかにし、また他の例として剛体球液体¹⁾、Lennard-Jones 液体^{2), 3)}の結果との比較と、さらに、上記の近似理論 (Kirkwood の Superposition Approximation, Closure Approximation) の検討を行ったものである。

2. $g^{(3)}(r_{12}, r_{23}, r_{31})$ の計算方式

3 体分布関数の定義式は (Canonical 母集団),

$$\begin{aligned} & \left\langle \sum_i \sum_j \sum_k \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j) \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_k) \right\rangle \\ &= \left(\frac{N}{V} \right)^3 g^{(3)}(r_{12}, r_{23}, r_{31}) \end{aligned}$$

均質等方性の系では、 $r_{12} \equiv |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, 等のスカラー 3 変数の関数となる。従って、その液体中に、3 辺が $(r \pm \Delta r, s \pm \Delta s, t \pm \Delta t)$ の三角形を為す 3 粒子 (triplet) の平均出現数 $T(r, s, t)$ と、次式で結ばれる。

$$g^{(3)}(r, s, t) = T(r, s, t) / \{ (8\pi^2 \rho^2 / 3!) N r s t \Delta r \Delta s \Delta t \}$$

$$\rho \equiv (N/V)$$

$T(r, s, t)$ は、シミュレーションの File $\{\mathbf{R}_i(t)\}$ から時間平均として計算した。勿論

液体金属模型の3体分布関数 $g^{(3)}(r_{12}, r_{23}, r_{31})$ のシミュレーション Monte Carlo 法でも同様である。^{2), 3)}
 模型として, LRO-II ポテンシャル,

$$\phi(r) = Ax^{-3} \cos \{ 2k_F \sigma x + B \} + E \cdot \exp \{ F - G'x \}$$

を採用して, 377°K, $0.927 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の液体 Na のシミュレーションを行った。⁴⁾

次の場合の $g^{(3)}(r, s, t)$ を計算した。

(i) $g^{(3)}(r, r, r) : 0 < r \leq (L/3), L = 32.98 \text{ \AA}$

(ii) $g^{(3)}(r, s, s) : (r/2 \leq s \leq (L-r)/2)$

$$r = 3.6, 6.7, 9.6, 12.8 \text{ \AA} \text{ (max. of } g(r) \text{)}$$

$$r = 5.1, 8.1, 11.2 \text{ \AA} \text{ (min. of } g(r) \text{)}$$

3. $g^{(3)}(r, s, t)$ の構造

Kirkwood の SA と比較してみても, 第1近似としての SA はかなりよい。

$$\text{SA} : g^{(3)}(r, s, t) \simeq g(r) g(s) g(t)$$

こまかい点は次のようにまとめられる。

(a) $g^{(3)}(r, s, t)$ に対する SA は, r, s, t のいずれも, $g(r)$ の第1極大の位置の r より小さい ($g(r)$ の最近の立上り領域) 値か, $g(r)$ の第1極小の位置に対応する値か, の場合を除けば, 数値的にかなり正しい (誤差 $\lesssim \pm 10\%$)

(b) $g^{(3)}(r, r, r)$ は, $g(r)$ の第1極大と同じ位置に第1極大を持つが, r の小さい方の立ち上りは SA よりずっと急であり, また $g^{(3)}(r, r, r)$ の第1極小は, SA よりずっと深く, 広い。換言すれば, 最近接3粒子で作られる正三角形の大きさは, SA では尽くされていない3体相関で強く支配される。

(c) $g^{(3)}(r, s, s)$ にて, 直線状配置またそれに近いつづれた三角配置については, SA は大体 overestimation である。

(d) ただし, 二等辺三角形 (r, s, s) にて r が $g(r)$ の第1極小近傍, すなわち底辺の pair が存在しにくいあたりでは, 頂点の第3の粒子は, むしろ底辺の pair に対して直線上に入って「引力」を及ぼし, 全体として SA よりも大きい出現確率をもたらす。

以上, (a)~(d)は, 最近接か第2近接までの粒子群の内部での short-range order は, SA だけで尽くせない3体特有の相関があり, 熱力学的量の計算において, この差異は重要

田中 実
であろう。

次に、剛体球液体、Lennard-Jones 液体、いずれの場合も、(a)~(d) はほとんど共通であるが、(b) については斥力の hard なこれ等の系の方では、より強調されていると思われる。

4. $g^{(3)}(r, s, t)$ に対する第2近似として、クラスター展開の手法から、次の Closure approximation が提案されている。

$$\begin{aligned} g^{(3)}(r_{12}, r_{23}, r_{31}) &= g(r_{12}) g(r_{23}) g(r_{31}) h^{(3)}(r_{12}, r_{23}, r_{31}) \\ h^{(3)}(r_{12}, r_{23}, r_{31}) &= \exp \left[\rho \int d\mathbf{r}_4 h(r_{14}) h(r_{24}) h(r_{34}) \right], \\ h(r) &\equiv g(r) - 1 \end{aligned}$$

また、 $h^{(3)}$ に対して、“heuristic な表式”がこの他にいくつか提案されている (Feenberg, 他)。

しかし、シミュレーションの $g(r)$ の数値を用いて、3重積分を求め、上記(a)~(d)と比較してみると、上記 Closure Approximation は、定性的にもあてはまらないと思える。この位の high-density ($\rho \sim 0.024 \text{ \AA}^{-3}$, $\rho a^3 \sim 0.8$; a は有効斥力直径) の液体系については、たとえ発見的方法をとろうとも、(a)~(d) の詳細を定性的に表わし得る理論近似式は、目下のところほとんど見あたらない。

関 連 文 献

- 1) B. J. Alder, Phys. Rev. Letters **12** (1964), 317.
- 2) S.-s. Wang & J. A. Krumhansl, J. C. P. **56** (1972), 2034, 2179, and 4287
- 3) H. J. Raveché, R. D. Mountain & W. B. Streett, J. C. P. **57** (1972), 4999
- 4) シミュレーションの詳細は、田中、福井、竹内、日本金属学会誌 **37**(1973), 907